



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

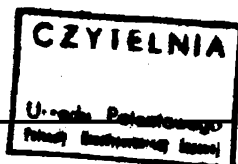
Zgłoszono: 08.04.76 (P. 188597)

Pierwszeństwo: 09.04.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.77

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1980

Int. Cl.² CO9D 5/08
CO9D 3/48
CO9D 1/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hooker Chemicals and Plastics Corp., Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Przeciwkorozyjny środek powłokowy

1 Przedmiotem wynalazku jest przeciwkorozyjny środek powłokowy do anodowego zabezpieczania ulegających korozji powierzchni metalowych.

Dotychczas w celu osiągnięcia różnego rodzaju ochrony przeciwkorozyjnej powierzchni metalowych stosowano różne mieszanki przeciwkorozyjne.

W ostatnich latach zwrócono szczególną uwagę na mieszanki zapewniające katodowo-anodową ochronę przed korozją metalowych powierzchni elementów konstrukcyjnych. Urządzenia typu podziemnych rurociągów, zbiorniki, budynki itp., jak również konstrukcje metalowe pozostające w ciągłym kontakcie z wodą, takie jak statki, wieże i inne urządzenia wiertnicze, doki itp. w cel osiągnięcia różnego stopnia odporności przeciwkorozyjnej pokrywano różnymi 10 powłokami lub mieszankami bądź stosowano różne systemy oschorny przed korozją.

Ogólnie takie środki lub mieszanki stosuje się z wykorzystaniem zewnętrznego źródła prądu elektrycznego nadającego chronionej powierzchni charakter katody lub sama mieszanka przeciwkorozyjna tworzy ogniwa wewnętrzne z chronioną powierzchnią. W tego typu układzie powłoka zawiera cząstki metaliczne, które mają byrdziej anodowy charakter niż chroniona powierzchnia metalowa, służąc jako anody ochronne. Najczęściej, w powłokach tego typu mieszanka składa się zasadniczo ze spoiwa i wypełniacza.

Spoivo może być odpowiednim organicznym lub nie-organicznym materiałem wiążącym, a wypełniacz jest utworzony z przewodzących cząstek metalicznych, które posiadają właściwości bardziej anodowe w stosunku do powierzchni chronionej przed korozją. Powierzchnie w ta- 20

2 kich powłokach przeciwkorozyjnych jako cząstki metaliczne stosuje się cynk.

Wiadomo, że tego typu powłoki o dużej zawartości cynku w większym stopniu chronią powierzchnie metalowe przed korozją niż zwykle farby, szczególnie gdy stosuje się je na powierzchniach żelaznych lub stalowych. Powłoki o dużej zawartości cynku są szczególnie skuteczne w warunkach obecności soli w powietrzu oraz w takich zastosowaniach, w których pokryta powierzchnia metalowa styka się bezpośrednio z solanką. Przez pewien czas jako pigment w farbach okrętowych zabezpieczających dna statków przed korozją i zanieczyszczeniem osadami stosowano pył cynkowy. W takich zastosowaniach konieczne jest wytworzenie powłok składających się z dokładnie rozdrobnionego 10 pyłu cynkowego zawieszonego w ciężkim oleju samoschnącym, farbie lub lakierze. Dokładne rozdrobnienie jest głównym wymogiem w skutecznym stosowaniu powłok przeciwkorozyjnych.

Mieszanki o dużej zawartości cynku dobiera się w taki sposób, aby wyschnięte powłoki zawierały od 85 do 95 procent pyłu cynkowego nie zawierającego tlenku cynku. Powłoki te są bogate w metaliczny cynk, który dzięki ścisłemu kontaktowi z chronioną powierzchnią żelazną lub stalową zapewnia jej ochronę elektrochemiczną lub katodową chronionego metalu podobnie jak to ma miejsce w wyrobach galwanizowanych. Również, jak w powłokach galwanicznych, powłoki o dużej zawartości cynku są elektrycznie przewodzące. Ta podwójna właściwość bezpośredniego kontaktu chronionego metalu z metalicznym cynkiem i dobre przewodnictwo elektryczne suchej warstwy odróż- 20

nia powłoki cynkowe od innych powłok przeciwkorozyjnych. Mieszanki pokrywające tworzy się z pyłu cynkowego zawieszonego w odpowiednim ośrodku, jak np. w plastyfikowanym polistyrenie, chlorowanym kauczuku lub niektórych materiałach nieorganicznych. Taki ośrodek nośny musi posiadać dostateczną wytrzymałość w związku z dużym stężeniem w nim cząstek metalicznych, a jednocześnie zapewniać przyczepność i giętkość.

Przy stosowaniu tego rodzaju powłok ochronnych na większą skalę, koszt wypełniacza metalicznego, takiego jak proszek lub pył cynkowy, wpływa znacznie na koszt mieszanki. Koszty te często są dodatkowo zwiększane przez konieczność użycia dla zapewnienia wymaganej ochrony przeciwkorozyjnej powierzchni metalu względnie drogiego metalicznego wypełniacza w znacznych ilościach, rzędu 80 procent wagowych mieszanki lub więcej. Robiono próby zmniejszenia ilości cynku w tego typu cynkowych mieszankach pokrywających np. przez zastąpienie części metalicznych cząstek wypełniacza cynkowego obojętnymi trudnotopliwymi stopami. Takie mieszanki pokrywające opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 562 124, odznaczają się przewodnictwem elektrycznym, są kruche i nie reagują z wodą.

Opisane mieszanki zawierają zwykle od 25 do 50 procent nieaktywnego trudnotopliwego stopu żelazowego oraz 50 do 75 procent proszku lub pyłu cynkowego w stosunku do całkowitego ciężaru wypełniacza znajdującego się w mieszance powłokowej. Chociaż takie mieszanki służą do nadania odporności przeciwkorozyjnej, to jednak nadal wymagają stosowania znacznych ilości pyłu cynkowego lub sproszkowanego cynku. Ponadto byłoby wskazane zastąpienie cynku łatwiej osiągalnymi metalami takimi jak wapń, magnez lub ich stopy. Poza tym, metale jak wapń lub magnez są mniej szkodliwe od cynku z punktu widzenia ochrony środowiska wodnego.

Dążono do opracowania mieszanek przeciwkorozyjnych do zabezpieczania powierzchni metalowych posiadających co najmniej takie właściwości zabezpieczające jak stosowane dotychczas cynkowe mieszanki pokrywające, a także tańsze w porównaniu z obecnie stosowanymi cynkowymi mieszankami przeciwkorozyjnymi.

Przeciwkorozyjny środek powłokowy według wynalazku do zabezpieczania przed korozją powierzchni metalowych składa się ze spoiwa i wypełniacza obecnego w ilości dostatecznej dla nadania mieszance właściwości przeciwkorozyjnych, przy czym wypełniacz stanowią stopy krzemu i aktywnych metali, które same ulegają rozkładowi w wodzie, i/lub krzemki aktywnych metali, które same ulegają rozkładowi w wodzie. Termin „aktywny metal” oznacza metale znajdujące się w szeregu elektrochemicznym powyżej manganu (potencjał oksydacyjny elektrody względem standardowej elektrody wodorowej + 1,03 wolta) i normalnie ulegające silnej korozji w środowisku wodnym lub w kwaśnych roztworach, o ile nie są chronione przed korozją. Do wysokoaktywnych metali nadających się do tworzenia stopów wchodzących w skład środka według wynalazku należą: wapń, bar, magnez, glin, lit, cer, tytan, lantan, mangan itp. Korzystne aktywne metale stanowią wapń, magnez i glin.

Środek według wynalazku nadaje korodującej powierzchni metalu odporność na korozję zbliżoną do odporności osiąganej za pomocą cynkowych mieszanek powłokowych oraz wykazuje inne pożądane właściwości hamujące korozję; których nie posiadają mieszanki zawierające pył cynkowy lub sproszkowany cynk. Na przykład krzem nadaje mieszan-

ce pokrywającej pożądaną sztywność, a utlenianie stopu lub krzemku prowadzi do powstawania krzemianów, które działając jako środek wiążący nadają powłokowej mieszance przeciwkorozyjnej dodatkową znaczną odporność.

Odpowiednie stopy i krzemki wchodzące w skład powłokowego środka przeciwkorozyjnego według wynalazku są stopami stosowanymi w przemyśle stalowym i znanymi w handlu jako krzemo-wapń (CaSi_2), kalsibar (CaSiBa), krzemo-ferro-magnez (MgFeSi), hiperkal (AlBaCaFeSi), krzemo-ferro-mangen (MnFeSi) i krzemek magnezowy (Mg_2Si).

Przeciwkorozyjny środek powłokowy według wynalazku zawiera spoiwa w ilości 3—70 procent wagowych a korzystnie w ilości 3—50 procent wagowych całej masy środka. Wybór poszczególnego spoiwa spośród różnych materiałów wiążących zarówno organicznych jak nieorganicznych zależy w każdym szczególnym przypadku od wymaganych właściwości ochronnych środka. Spoiwo mogą stanowić na przykład takie materiały organiczne, jak żywice epoksydowe, chlorowany kauczuk, polistyren, żywice poliwinylbutyralowe, octan poliwinylu, silikony, żywice alkidowe, fenolowe i temu podobne. Ponadto jako nieorganiczne spoiwa mogą być stosowane krzemiany metali alkalicznych, takie jak krzemiany sodu, fosforany, hydrolizowane krzemiany etylu, tytaniowy butylu i temu podobne.

Zastosowanie tych lub innych materiałów wiążących wydaje się być oczywiście dla każdego fachowca w tej dziedzinie, a poszczególne spoiwa dobiera się odpowiednio dla każdego przypadku stosowania środka według wynalazku. Z równie dobrymi wynikami stosuje się mieszaniny wyszczególnionych powyżej stopów i krzemków. Stopy i krzemki stosowane w środku przeciwkorozyjnym według wynalazku wytwarza się dogodnie w dowolny znany sposób, jak na przykład przez redukcję węglem tlenków metali takich jak tlenek wapnia (CaO) z krzemionką (SiO_2) w elektrycznych piecach łukowych stosowanych w przemyśle stalowym.

Dokładnie rozdrobnione stopy i/lub krzemki dysperguje się w wybranym spoiwie. Jest pożądane, aby przeciętne rozdrabnianie ziaren stopów krzemowych i/lub krzemków leżało w zakresie 2—10 mikronów, najkorzystniej w zakresie 5—7 mikronów. Stopy i/lub krzemki można dogodnie rozdrabniać w dowolnej odpowiedniej operacji rozdrabniania lub mielenia, korzystnie w atmosferze dwutlenku węgla dla zmniejszenia niebezpieczeństwa wybuchu pyłu ze stopów o aktywnej powierzchni.

Środek powłokowy według wynalazku przygotowuje się mieszając spoiwo ze stopem lub krzemkiem i stosując dowolny odpowiedni sposób mieszania. W zależności od stosowanych poszczególnych rodzajów spoiw środek może również zawierać odpowiednie rozpuszczalniki, utwardzacze, plastyfikatory itp.

Przykładem odpowiednich rozpuszczalników są benzyna, metanol, etanol, butanol, izopropanol, ksylen, toluen, etylobutyloketon, metyloizopropyloketon, monobutylowy eter glikolu etylenowego, monoetylowy eter glikolu etylenowego, octan monoetyloвого eteru glikolu etylenowego, octan etylu, octan butylu itp.

Przykładem odpowiednich utwardzaczy są kobalt, ołów, mangan, sykatywy typu naftenianów, poliaminy takie jak trójetylenoczteroamina, żywice poliamidowe, na przykład otrzymane z dwuzasadowych kwasów tłuszczowych i etylenodwuaminy, kwas fosforowy, kwas szczawiowy itp. Zwykle rozpuszczalniki stanowią 5—60 procent wagowych mieszanek, podczas gdy utwardzacze i plastyfikatory mogą stanowić do 70 procent wagowych całej mieszanki.

Jest oczywiste, że właściwe ilości tych składników, jak również ich rodzaje, będą zależały w każdym przypadku od zastosowanego spoiwa oraz od wymaganych właściwości poszczególnych mieszanek pokrywających.

Mieszanke o gotowym poprzednio składzie nanosi się na chronioną powierzchnię metalu stosując dowolny odpowiedni sposób nanoszenia, taki jak np. rozpylanie, malowanie, zanurzanie, polewanie itp. Ogólnie mówiąc, nanosi się powłoki ochronne tak, aby otrzymać warstwy o grubości od około 0,0254 mm do około 0,381 mm, najkorzystniej od około 0,2 mm do około 0,3 mm. Taka warstwa powłoki składa się w 3—70 procent wagowych, korzystnie 7—50 procent wagowych ze spoiwa oraz w 30—97 procent wagowych, korzystnie w 50—93 procent wagowych ze stopu i/lub krzemku. Po pokryciu chronionej powierzchni metalu powłoką ochronną, powłokę poddaje się suszeniu i/lub utwardzaniu.

Sposoby suszenia i/lub utwardzania różnią się w każdym szczególnym przypadku w zależności od właściwości materiału spoiwa użytego w mieszance. Dlatego w niektórych przypadkach ogrzewanie powłoki ochronnej może mieć wpływ na suszenie lub utwardzanie, podczas gdy w innych przypadkach może okazać się wystarczające suszenie lub utwardzanie w normalnych warunkach. Utworzone w ten sposób powłoki ochronne w stosunku do powierzchni metalowych, na które zostały nałożone, takich jak powierzchnie żelazne, miedziane itp. wykazują wysokie właściwości przeciwkorozyjne.

W zależności od rodzaju chronionej powierzchni metalu tak dobiera się stopy i/lub krzemki w powłocze, aby były one wystarczająco bardziej anodowe od powierzchni metalu, zapewniając wymagany stopień ochrony przeciwkorozyjnej. Pod tym względem, co jest godne uwagi, powłoki ochronne według wynalazku działając anodowo zapewniają należyłą ochronę przeciwkorozyjną powierzchni metalowych na których są nałożone. Stąd powłoki ochronne według wynalazku wykazują doskonałą ochronę przeciwkorozyjną typu anodowego licznych rodzajów powierzchni metalowych znajdujących się w środowisku korozyjnym jak np. podziemne rurociągi, kadłuby statków, morskie platformy wiertnicze itp.

Wynalazek i sposób jego zastosowania jest bliżej wyjaśniony w przykładzie wykonania, w którym podano także przykłady potencjałów elektrochemicznych różnych stopów w porównaniu z cynkiem. Jednakże należy ocenić je tylko jako przykłady ilustrujące wynalazek, nie stanowiące jego ograniczenia.

Przykład. Elektrody grafitowe z aktywnego sproszkowanego stopu zawieszonego w organicznym spoiwie przygotowuje się następująco. Grafitowe pręty pokrywa się do wysokości 7,5 cm przewodzącą pastą epoksy-srebrową i obtacza się je w sproszkowanym stopie umieszczonym na arkuszu papieru. Rodzaje stosowanych stopów podano w tablicy II.

Po całkowitym pokryciu przez proszek warstwy epoksydowej nadmiar proszku strząsa się na papier. Elektrode przy końcu grafitowym zamocowuje się w uchwycie i umieszcza wraz z uchwytem w piecu w temperaturze 160°C na okres 15 godzin w celu utwardzenia warstwy epoksydowej. Po wyjęciu z pieca i ochłodzeniu poddaje się tak utwardzoną elektrodę lekkiemu trawieniu w roztworze kwasu solnego 1:10 w celu usunięcia z powierzchni warstw tlenków. Bardziej aktywne elektrody stopowe (CaSi₂, CaSiBa, Mg₂Si, MgFeSi) ze względu na ich wysoką reaktywność zanurza się w kwasie tylko na 10 sekund. Elektroda

z Mg₂Si wytwarza iskrzenie z powodu zapłonu powstającego silanu. Mniej aktywne elektrody stopowe wytrawia się w czasie od 30 sekund do 2 minut w celu usunięcia dostrzegalnych tlenków. Z niektórych elektrod odpadają niewielkie ilości sproszkowanego stopu, nałożonego w nadmiarze.

Po trawieniu elektrody natychmiast płucze się w wodzie aby usunąć nadmiar kwasu. Jeszcze wilgotne elektrody łączy się grafitowam końcem z przewodem miedzianym, a stopowy koniec elektrody umieszcza się w naczyniu z testowym elektrolitem. Drugi koniec przewodu miedzianego umieszcza się w końcówce wtyku Beckmana, umieszczonego w łączniku stosowanym zwykle do podłączenia elektrody szklanej pehametru. Potencjały mierzy się na skali miliwoltowej pehametru model G według Hampela.

Potencjały wykazane w tablicy I mierzono w różnych elektrolitach w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej o potencjale +0,245 wolta w temperaturze 25°C.

Tablica I

Potencjały cynku względem standardowej elektrody kalomelowej w porównaniu z potencjałami stopów krzemu

Stop	Elektrolit			
	0,10N CaCl ₂	0,10N ZnSO ₄	0,10N NH ₄ Cl	3% NaCl
CaSi ₂	-1,35	-1,20	-1,40	-1,30
CaSiBa	-0,65	-0,68	-0,64	-0,75
Mg ₂ Si	-1,25	-1,15	-1,21	-1,01
MgFeSi (8,9 Mg)	-0,89	-1,07	-1,12	-0,88
AlBaCaFeSi	-0,63	-0,69	-0,79	-0,74
66 MnFeSi	-0,81	-0,63	-0,40	-0,79
50 AlSi	-0,64	-0,61	-0,66	-0,73
Zn	-0,98	-0,99	-1,07	-1,07
Fe	-0,69	-0,65	-0,62	-0,71

Tablica II
Skład stopów w procentach

Stop *)	Analiza
CaSi ₂	32,4 Ca, 0,4 Ba, 4,1 Fe, 63,1 Si
CaSiBa	16,6 Ca, 16,7 Ba, 8,5 Fe, 57,0 Si
Mg ₂ Si	63,0 Mg, 36,8 Si
9 MgFeSi	8,9 Mg, 46,0 Fe, 45,2 Si
5 MgFeFeSi	5,7 Mg, 44,5 Fe, 0,7 Mn, 0,6 Ce, 1,0 Ca, 43,7 Si
AlBaCaFeSi	20,5 Al, 12,4 Ba, 10,6 Ca, 17,5 Fe, 39,0 Si
AlSi	49,0 Al, 50,0 Si
66 NMnFeSi	66,3 Mn, 1,3 C, 13,0 Fe, 19,2 Si
Zn (porównawczy)	99,8 Zn
Fe (porównawczy)	99,7 Fe
Inne stopy dostępne w handlu, lecz nie badane	
CaMnSi	16—20 Ca, 14—18 Mn, 54—59 Si, reszta żelazo
CaLaSi	2—30 metale ziem rzadkich (Ce, La, Pr, Nd), 35—55 Si reszta żelazo
Mg Si ₂	30—32 Mg, 50—55 Si, 4—5 Ca, 1,0 metale ziem rzadkich 7—15 żelazo
BaSi	40—50 Ba, 40—55 Si, 1—20 Fe
Fe Mn	80—85 Mn, 1,0—8,0 O Si, 6—19 Fe, 0,5—1,5 G (odpowiada stopom żelazo-manganu)

Zastrzeżenia patentowe

1. Przeciwkorozyjny środek powłokowy do anodowego zabezpieczania ulegających korozji powierzchni metalowych, składający się ze spoiwa i wypełniacza w ilości dostatecznej dla nadania mieszance właściwości przeciwkorozyjnych, **znamienny tym**, że jako wypełniacz zawiera stopy krzemu i aktywnych metali, znajdujących się w szeregu elektrochemicznym powyżej manganu, to znaczy o potencjale elektrooksydacyjnym elektrody względem standardowej elektrody wodorowej +1,5 wolta.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera spoiwo w ilości 3—78 procent wagowych i wypełniacz w ilości 20—95 procent wagowych.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera wypełniacz o przeciętnym rozmiarze ziaren 1—10 mikronów.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wypełniacz zawiera stop krzemu i aktywnego metalu takiego jak bar, wapń, magnez, glin, lit, cer, tytan, lantan, mangan lub mieszaninę tych stopów.

5. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera stop, w którym aktywnym metalem jest wapń lub magnez.

6. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera stop krzemowy o zawartości 5—85 procent wagowych samego aktywnego metalu lub w mieszaninie z innymi aktywnymi metalami.

7. Przeciwkorozyjny środek powłokowy do anodowego zabezpieczania ulegających korozji powierzchni metalowych, składający się ze spoiwa i wypełniacza w ilości dostatecznej dla nadania mieszance właściwości przeciwkorozyjnych, **znamienny tym**, że jako wypełniacz zawiera krzemki aktywnych metali znajdujących się w szeregu elektrochemicznym powyżej manganu, to znaczy o potencjale elektrooksydacyjnym elektrody względem standardowej elektrody wodorowej +1,5 wolta.

8. Środek według zastrz. 7, **znamienny tym**, że zawiera spoiwo w ilości 3—70 procent wagowych i wypełniacz w ilości 20—95 procent wagowych.

9. Środek według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako wypełniacz zawiera krzemek aktywnego metalu takiego jak bar, wapń, magnez, glin, lit, cer, tytan, lantan, mangan lub mieszaninę tych krzemków.

10. Środek według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako wypełniacz zawiera krzemek wapnia albo magnezu.

11. Przeciwkorozyjny środek powłokowy do anodowego zabezpieczania ulegających korozji powierzchni metalowych, składający się ze spoiwa i wypełniacza w ilości dostatecznej dla nadania mieszance właściwości antykorozyjnych, **znamienny tym**, że jako wypełniacz zawiera mieszaninę stopów i krzemków aktywnych metali znajdujących się w szeregu elektrochemicznym powyżej manganu, to znaczy o potencjale elektrooksydacyjnym elektrody względem standardowej elektrody wodorowej +1,5 wolta.